

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11079891 A**

(43) Date of publication of application: **23.03.99**

(51) Int. Cl. **C30B 29/16**
C01G 9/02
C25D 9/04
H01L 31/04
// C23C 16/40

(21) Application number: **10205849**

(22) Date of filing: **06.07.98**

(30) Priority: **09.07.97 JP 09199427**

(71) Applicant: **CANON INC**

(72) Inventor: **KONDO TAKAHARU**

(54) **ZINC OXIDE THIN FILM, ITS PRODUCTION,
PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE AND
ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a zinc oxide thin film by affording a specific plane of a zinc oxide crystal with an X-ray diffraction peak to improve its texture and short-circuit current density without needing high-temperature conditions and film thickening.

SOLUTION: The (103)-plane of a zinc oxide crystal is afforded with an X-ray diffraction peak; preferably, the

X ray diffraction intensity of the (103) plane is brought to $\cong 1/3$ -fold that of the (002)-plane, and also preferably, to a level at or higher than that of the (101)-plane. As a result, the objective zinc oxide thin film with surface design rich in unevenness effective in light containment. This zinc oxide thin film is obtained through electrodeposition process; wherein an aqueous solution containing nitrate ion, zinc ion and a hydrocarbon is controlled so as to afford the (103)-plane of a zinc oxide crystal with an X-ray diffraction peak.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

Family list9 family members for: **JP11079891**

Derived from 6 applications

[Back to JP11079891](#)

- 1 Zinc oxide thin film, process for producing the film, photoelectric conversion element, and process for producing the element**
Inventor: KONDO TAKAHARU **Applicant:** CANON KK
EC: H01L31/0224C; H01L31/0236 **IPC:** H01L31/0224; H01L31/0236; H01L31/0224 (+4)
Publication info: **AU7507198 A** - 1999-01-21
- 2 Zinc oxide thin film, process for producing the film, photoelectric conversion element, and process for producing the element**
Inventor: KONDO TAKAHARU (JP) **Applicant:** CANON KK (JP)
EC: H01L31/0224C; H01L31/0236 **IPC:** H01L31/0224; H01L31/0236; H01L31/0224 (+2)
Publication info: **CN1117888C C** - 2003-08-13
CN1215095 A - 1999-04-28
- 3 Textured zinc oxide thin film, process for producing the same and photoelectric conversion element using said film**
Inventor: KONDO TAKAHARU (JP) **Applicant:** CANON KK (JP)
EC: H01L31/0224C; H01L31/0236 **IPC:** H01L31/0224; H01L31/0236; H01L31/0224 (+4)
Publication info: **EP0890995 A2** - 1999-01-13
EP0890995 A3 - 1999-06-23
- 4 ZINC OXIDE THIN FILM, ITS PRODUCTION, PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE AND ITS PRODUCTION**
Inventor: KONDO TAKAHARU **Applicant:** CANON KK
EC: **IPC:** C01G9/02; C23C16/40; C25D9/04 (+14)
Publication info: **JP11079891 A** - 1999-03-23
- 5 Zinc oxide thin film and process for producing the film**
Inventor: KONDO TAKAHARU (JP) **Applicant:** CANON KK (US)
EC: H01L31/0224C; H01L31/0236 **IPC:** H01L31/0224; H01L31/0236; H01L31/0224 (+2)
Publication info: **US6242080 B1** - 2001-06-05
- 6 Photoelectric conversion element and method for producing the element**
Inventor: KONDO TAKAHARU (JP) **Applicant:**
EC: H01L31/0224C; H01L31/0236 **IPC:** H01L31/0224; H01L31/0236; H01L31/0224 (+9)
Publication info: **US6515219 B2** - 2003-02-04
US2001013362 A1 - 2001-08-16

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-79891

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 3 0 B 29/16		C 3 0 B 29/16
C 0 1 G 9/02		C 0 1 G 9/02 Z
C 2 5 D 9/04		C 2 5 D 9/04
H 0 1 L 31/04		C 2 3 C 16/40
// C 2 3 C 16/40		H 0 1 L 31/04 M
審査請求 未請求 請求項の数18 F D (全 13 頁)		

(21) 出願番号 特願平10-205849

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月6日

(31) 優先権主張番号 特願平9-199427

(32) 優先日 平9(1997) 7月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 近藤 隆治

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

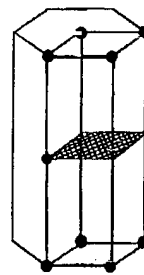
(74) 代理人 弁理士 長尾 達也

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛薄膜、その製造方法、光電変換素子及びその製造方法

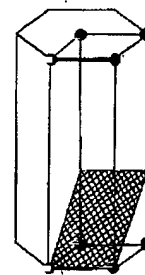
(57) 【要約】

【課題】本発明は、高温条件下での作成や、厚膜化を必要とすることなく、テクスチャー度を向上させ、短絡電流密度 (J s c) の改善された酸化亜鉛薄膜及び該酸化亜鉛薄膜で構成した光電変換素子を提供することを目的としている。

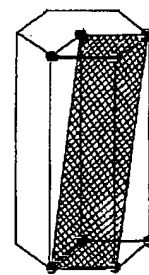
【解決手段】本発明の酸化亜鉛薄膜は、酸化亜鉛結晶の (103) 面のエックス線回折ピークを有することを特徴とするものであり、本発明の光電変換素子は、基板上に第一の透明導電層と半導体層と第二の透明導電層とを少なくとも有する光電変換素子において、該透明導電層の少なくとも一方を上記の酸化亜鉛薄膜で構成したことを特徴とするものである。



(002) 面



(103) 面



(101) 面

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折ピークを有することを特徴とする酸化亜鉛薄膜。

【請求項2】酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(002)面のエックス線回折強度の1/3以上であることを特徴とする酸化亜鉛薄膜。

【請求項3】酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(101)面のエックス線回折強度以上であることを特徴とする酸化亜鉛薄膜。

【請求項4】酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(002)面のエックス線回折強度の1/3以上であり、且つ、酸化亜鉛結晶の(101)面のエックス線回折強度以上であることを特徴とする酸化亜鉛薄膜。

【請求項5】電析法を用いた酸化亜鉛薄膜の製造方法であって、前記酸化亜鉛薄膜が酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折ピークを有するように制御することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項6】電析法を用いた酸化亜鉛薄膜の製造方法であって、前記酸化亜鉛薄膜の酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(002)面のエックス線回折強度の1/3以上となるように制御することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項7】前記制御により前記酸化亜鉛薄膜のテクスチャー度を向上させることを特徴とする請求項5又は6に記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項8】電析法を用いた酸化亜鉛薄膜の製造方法であって、前記酸化亜鉛薄膜の酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(101)面のエックス線回折強度以上となるように制御することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項9】電析法を用いた酸化亜鉛薄膜の製造方法であって、前記酸化亜鉛薄膜の酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(002)面のエックス線回折強度の1/3以上となり、前記酸化亜鉛薄膜の酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(101)面のエックス線回折強度以上となるように制御することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項10】基板と第一の透明導電層と半導体層と第二の透明導電層とを少なくとも有する光電変換素子であって、前記透明導電層の少なくとも一方が酸化亜鉛薄膜からなり、該酸化亜鉛薄膜が酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折ピークを有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項11】基板と第一の透明導電層と半導体層と第二の透明導電層とを少なくとも有する光電変換素子であって、前記透明導電層の少なくとも一方が酸化亜鉛薄膜からなり、該酸化亜鉛薄膜における酸化亜鉛結晶の(1

03)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(002)面のエックス線回折強度の1/3以上であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項12】基板と第一の透明導電層と半導体層と第二の透明導電層とを少なくとも有する光電変換素子であって、前記透明導電層の少なくとも一方が酸化亜鉛薄膜からなり、該酸化亜鉛薄膜における酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(101)面のエックス線回折強度以上であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項13】基板と第一の透明導電層と半導体層と第二の透明導電層とを少なくとも有する光電変換素子であって、前記透明導電層の少なくとも一方が酸化亜鉛薄膜からなり、該酸化亜鉛薄膜における酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(002)面のエックス線回折強度の1/3以上であり、且つ、酸化亜鉛結晶の(101)面のエックス線回折強度以上であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項14】基板上に第一の透明導電層と半導体層と第二の透明導電層とを少なくとも積層する光電変換素子の製造方法であって、前記透明導電層の少なくとも一方を電析法を用いて酸化亜鉛薄膜を成膜することにより形成する工程を有し、該工程において、前記酸化亜鉛薄膜が酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折ピークを有するように制御することを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【請求項15】基板上に第一の透明導電層と半導体層と第二の透明導電層とを少なくとも積層する光電変換素子の製造方法であって、前記透明導電層の少なくとも一方を電析法を用いて酸化亜鉛薄膜を成膜することにより形成する工程を有し、該工程において、前記酸化亜鉛薄膜の酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(002)面のエックス線回折強度の1/3以上となるように制御することを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【請求項16】前記制御により前記酸化亜鉛薄膜のテクスチャー度を向上させることを特徴とする請求項14又は15に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項17】基板上に第一の透明導電層と半導体層と第二の透明導電層とを少なくとも積層する光電変換素子の製造方法であって、前記透明導電層の少なくとも一方を電析法を用いて酸化亜鉛薄膜を成膜することにより形成する工程を有し、該工程において、前記酸化亜鉛薄膜の酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(101)面のエックス線回折強度以上となるように制御することを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【請求項18】基板上に第一の透明導電層と半導体層と第二の透明導電層とを少なくとも積層する光電変換素子の製造方法であって、前記透明導電層の少なくとも一方

を電析法を用いて酸化亜鉛薄膜を成膜することにより形成する工程を有し、該工程において、前記酸化亜鉛薄膜の酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(002)面のエックス線回折強度の1/3以上となり、前記酸化亜鉛薄膜の酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(101)面のエックス線回折強度以上となるように制御することを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化亜鉛薄膜及びその製造方法、酸化亜鉛薄膜を有する光電変換素子及びその製造方法に関する。より詳しくは、光閉じ込め効果のある凸凹形状に富んだ表面形状を形成し、テクスチャー度を向上させた酸化亜鉛薄膜及び該酸化亜鉛薄膜を有する光電変換素子及びそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、水素化非晶質シリコン、水素化非晶質シリコンゲルマニウム、水素化非晶質シリコンカーバイド、微結晶シリコンまたは多結晶シリコンなどからなる半導体層を有する光電変換素子としては、長波長における収集効率を改善するために、半導体層の裏面に反射層を設けたものが利用されてきた。かかる反射層は、半導体材料のバンド端に近くその吸収の小さくなる波長、即ち800nmから1200nmで有効な反射特性を示すのが望ましい。この条件を十分に満たすのは、金・銀・銅・アルミニウムといった金属やそれらの合金などである。また、所定の波長範囲で、光学的に透明な凸凹層を設けて光閉じ込めを行なうことも行なわれていて、一般的には前記金属層と半導体層の間に凸凹を有する透明導電層を設けて反射光を有効に利用して短絡電流密度 J_{sc} を改善することが試みられている。さらに、前記透明導電層は、シャントパスによる特性低下を防止する。また、入射光を有効に利用して短絡電流密度 J_{sc} を改善するために、半導体層の光入射側に凸凹の前期透明導電層を設けることで、入射光の半導体層中の行路長を増大させることが試みられている。極めて一般的にはこれらの層は、真空蒸着やスパッタといった方法にて成膜され、短絡電流密度 J_{sc} にして1mA/cm²以上の改善を示している。

【0003】その例として、先行技術1:「29p-MF-22ステンレス基板上のa-SiGe太陽電池における光閉じ込め効果」(1990年秋季)第51回応用物理学会学術講演会講演予稿集p747、先行技術2:「P-1A-15a-SiC/a-Si/a-SiGe Multi-Bandgap Stacked Solar Cells With Bandgap Profiling,」Sannomiya et al., Technical Digest of the International PVSEC-5, Ky

oto, Japan, p381, 1990、などに、銀原子から構成される反射層の反射率とテクスチャー構造について記載されている。具体的にはこれらには、反射層を基板温度を変えた、銀の2層堆積とすることで有効な凸凹を形成し、これによって酸化亜鉛層とのコンビネーションにて、光閉じ込め効果による短絡電流の増大を達成したことが記載されている。一方、「Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films」M. IZAKI and T. Omi J. Electrochem. Soc., Vol 143, March 1996 L53や特開平8-217443号公報などに、前記透明導電層を亜鉛イオン及び硝酸イオンを含有する水溶液からの電解によって透過率のすぐれた酸化亜鉛膜を均一に作成する方法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前述のようにすでに開示された真空蒸着やスパッタで作製された透明導電層は、優れた光変換特性を有するものであるが、Bravais則に従ったc軸配向の結晶構造をとった酸化亜鉛薄膜についてのものであるため、凸凹構造をもった透明導電層を形成するためには高温下で作製したり、厚膜化する必要があった。また、良好な光閉じ込め効果を示す凸凹形状を備えた酸化亜鉛薄膜を電解により堆積させる試みはいまだなされていなかった。

【0005】そこで、本発明は上記した課題を解決し、高温条件下での作成や、厚膜化を必要とすることなく、テクスチャー度を向上させ、短絡電流密度(J_{sc})の改善された酸化亜鉛薄膜、その製造方法、光電変換素子及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明は、酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折ピークを有することを特徴とする酸化亜鉛薄膜を提供する。また、本発明は、酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(002)面のエックス線回折強度の1/3以上であることを特徴とする酸化亜鉛薄膜を提供する。さらに、本発明は、酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(101)面のエックス線回折強度以上であることを特徴とする酸化亜鉛薄膜を提供する。また、本発明は、酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折強度が、酸化亜鉛結晶の(002)面のエックス線回折強度の1/3以上であり、且つ、酸化亜鉛結晶の(101)面のエックス線回折強度以上であることを特徴とする酸化亜鉛薄膜を提供する。さらに、本発明は、電析法を用いた酸化亜鉛薄膜の製造方法であって、上記のように酸化亜鉛結晶の配向を制御する製造方法を提供する。加えて、本発明は、基板と第一の透明導電層と半導体層と第二の透明導

電層とを少なくとも有する光電変換素子であって、前記透明導電層の少なくとも一方として上記酸化亜鉛薄膜を有する光電変換素子及びその製造方法を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の上記した酸化亜鉛結晶における(002)面のエックス線回折強度に対する(103)面のエックス線回折強度を、所定以上の強度とすることによってテクスチャー度を向上させるようにした構成は、前述した課題を解決するために本発明者が鋭意研究を重ねてきた結果、酸化亜鉛結晶の面方位関係において、(002)面よりも(103)面に平行な面が基板と平行になるように成長する傾向が強くなると、高温作成や厚膜化といった措置を取ることなく凸凹形状に富んだ表面形状が容易に得られるという知見に基づくものである。この点を、さらに説明すると、図1は六方晶系の酸化亜鉛結晶の面方位の関係を示したものである。c軸が下地と垂直になるような方向に結晶が成長すると

(002)面に平行な面が表面に現れる。(002)面は酸化亜鉛結晶の最密面であり、この面が表面に現れた場合、凸凹形状の少ない表面形状をもつ傾向が強くなる。一方(103)面は図1に示すように酸化亜鉛結晶の最密面に対して傾きを持つ。この面に平行な面が基板と平行になるように成長する傾向が強い場合、凸凹形状に富んだ表面形状を持つ傾向がより強くなる。その詳細な理由は不明であるが、Bravais則から外れることによって、成膜速度の位置依存性が大きくなるためではないかと考えられる。酸化亜鉛薄膜には、その作成方法、作成条件によってさまざまな配向性をもたせることができるが、上で述べたように(002)面に平行な面が表面に現れる配向が支配的な場合には、凸凹形状の少ない表面形状になる。そのため、テクスチャー構造を得るためには高温下で酸化亜鉛薄膜を作成したり、厚膜化したりする必要があった。この場合、高温作成はコスト的に不利であり、厚膜化すると膜による吸収によって光をロスしてしまうといった問題点がある。一方(103)面に平行な面が基板と平行になるように成長する傾向が強くなると、高温作成や厚膜化といった措置を取ることなく凸凹形状に富んだ表面形状が容易に得られるようになりテクスチャー化には有利である。

【0008】また、本発明の酸化亜鉛薄膜は、(103)面によるエックス線回折強度が、(101)面によるエックス線回折強度以上であることが好ましい。その理由は以下の通りである。即ち、図1に示すように(002)面に対する(101)面の傾きは(002)面に対する(103)面の傾きよりもさらに大きい。このような(002)面に対する傾きが大きな面が基板と平行になるように成長する傾向が強い場合、表面に不規則なクラックや異常突起を生じ易くなる。その詳細な理由は不明であるが、Bravais則から外れる度合いの大きな面が支配的になると、結晶粒間の張力の釣り合いが

取れなくなるためではないかと考えられる。一方(103)面によるエックス線回折強度が、(101)面によるエックス線回折強度よりも強い場合には、不規則なクラックや異常突起のない、凸凹形状に富んだ表面形状を得ることができる。

【0009】さらに、本発明の酸化亜鉛薄膜は、電析法によって作成することが好ましい。酸化亜鉛薄膜の形成方法は、いろいろな方法が知られているが、抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法などでは、ターゲット材料などの作成工賃が高いことや、真空装置の償却費の大きいことや、材料の利用効率が高くないことなどにより、コストを高める要因になっている一方、電析法を用いて酸化亜鉛薄膜を前記導電性基体上に形成することで、材料コスト、ランニングコスト共に有利で、かつ装置も簡便なものでありながら、高品質な酸化亜鉛薄膜を作成することができる。

【0010】上記で説明した酸化亜鉛薄膜を透明導電層を含む光電変換素子の該透明導電層に用いることにより、安価で、光電変換効率が高く、また不規則なクラックの少ない酸化亜鉛膜が得られることから、歩留まり・均一性の良い光電変換素子を作成することができる。次に、本発明の酸化亜鉛薄膜を用いて、光電変換素子として太陽電池を構成した例について説明する。本発明による光起電力素子の断面模式図の一例を図2に示す。導電性基体201は図中201-1の支持体からなり、必要に応じて201-2の金属層、及び/又は201-3の透明導電層を有している。さらに、202は透明導電層、203は半導体層、204は透明導電層、205が集電電極である。そして、本発明においては、上記した光起電力素子における透明導電層202及び/または透明導電層204を、本発明の酸化亜鉛薄膜によって構成することにより、高い歩留で、均一性の向上した光起電力素子を実現することが可能となる。

【0011】太陽光は、光起電力素子の204側から入射される。500nmより短い短波長の光は、次の半導体層203でほとんど吸収されてしまう。一方、半導体のバンド吸収端より長い波長である700nm程度より波長の長い光は、その一部が半導体層203を透過して、透過層である透明導電層202を通り抜け、金属層201-2あるいは支持体201-1で反射され、再び透明導電層202を通り抜け、半導体層203にその一部もしくは多くが吸収される。このとき、支持体201-1及び/または金属層201-2及び/または透明層である透明導電層201-3、202及び/または半導体層203及び/または透明導電層204に凸凹が形成されていて光の行路を曲げるに足るものであると、光路が傾くことによって半導体層203を透過する光路長が伸び、吸収が大きくなることが期待される。この光路長の伸びることによる吸収の増大は、光に対して透明な層

では殆ど問題にならないほど小さいが、ある程度吸収の存在する領域、即ち光の波長が物質の吸収端近傍の波長であると、指数関数的に大きくなる。透明導電層202及び/または透明導電層204は可視光から近赤外光に対して透明であるから問題にならない。一方、光路長の増加により、半導体層203における600nmから1200nmの光吸収が極めて大きくなる。

【0012】本発明の酸化亜鉛薄膜は、例えば図3で示す装置を用いて電析法により形成することができる。図中301は耐腐食容器であり、硝酸イオンと亜鉛イオンおよび炭水化物を含んでいる水溶液302が保持される。所望の透明導電膜202及び/または204を得るためには、硝酸イオン、亜鉛イオンの濃度はそれぞれ0.001mol/lから1.0mol/lの範囲にあることが望ましく、0.01mol/lから0.5mol/lの範囲にあることがより望ましく、0.1mol/lから0.25mol/lの範囲にあることがさらに望ましい。硝酸イオン、亜鉛イオンの供給源としては、特に限定するものではなく、両方のイオンの供給源である硝酸亜鉛でもよいし、硝酸イオンの供給源である硝酸アンモニウムなどの水溶性の硝酸塩と、亜鉛イオンの供給源である硫酸亜鉛などの亜鉛塩の混合物であってもよい。また、炭水化物の種類は特に制限されるものではないが、グルコース（ブドウ糖）、フルクトース（果糖）などの単糖類、マルトース（麦芽糖）、サッカロース（ショ糖）などの二糖類、デキストリン、デンプンなどの多糖類などや、これらを混合したものをを用いることができる。水溶液中の炭水化物の量は、異常成長がなく、均一性及び密着性に優れた酸化亜鉛薄膜を得るためには、0.001g/lから300g/lの範囲にあることが望ましく、0.005g/lから100g/lの範囲にあることがより望ましく、0.01g/lから60g/lの範囲にあることがさらに望ましい。303は上で述べた導電性基体であって、陰極としている。304は対抗電極であり、その材料としては液相堆積される金属である亜鉛を用いることができるほか、白金、炭素などを用いることができる。また、対抗電極304は陽極としている。陰極である導電性基体303と陽極である対抗電極304とは、負荷抵抗306及び電源305を介して接続されており、両極間にはほぼ一定の電流が流れるように設定されている。所望の透明導電膜202及び/または204を得るためには、電流密度が10mA/dm以上、10A/dm以下であることが望ましい。また、本例では溶液を攪拌して層形成ムラを減らし、層形成速度を上げて効率化を図るために、溶液吸入口を複数もった吸入バー308、同様に溶液射出口を複数もった射出バー307、溶液循環ポンプ311、溶液吸入バー308と溶液循環ポンプ311を接続する吸入溶液パイプ309、溶液射出バー307と溶液循環ポンプ311を接続する射出溶液パイプ310とからなる溶

液循環系を用いている。小規模な装置にあつては、このような溶液循環系のかわりに、磁気攪拌子を用いることができる。また、ヒーター312と熱電対313を用いて、温度をモニターしながら水溶液の温度制御を行う。所望の透明導電膜202及び/または204を得るためには水溶液の液温が50℃以上であることが望ましい。また、透明導電膜202及び/または204のそれぞれは単一膜でも良いし、複数の膜を堆積したものであってもよい。また、温湯槽314は、酸化亜鉛薄膜を作成する前に基体303を加熱させるためのもので、ヒーター315と熱電対316を用いて温度調整されたお湯が入っており、基体303を予め加熱しておくことができるようになっている。

【0013】本発明で用いられる導電性基体201は、磁性あるいは非磁性の各種金属の支持体201-1を母体としたものである。支持体201-1としては、ステンレススチール板、銅板、銅版、真鍮板、アルミニウム板などが、価格が比較的安くて好適である。これらの金属板は、一定の形状に切断しても良いし、板厚によっては長尺のシート状の形状で用いても良い。この場合にはコイル状に巻くことができるので、連続生産に適合性が良く、保管や輸送も容易になる。また、用途によってはシリコンなどの結晶基板、ガラスやセラミックスの板を用いることもできる。支持体の表面は研磨しても良いが、例えばブライトアニール処理されたステンレス板のように仕上りの良い場合にはそのまま用いても良い。金属層201-2は必須のものではないが、ステンレススチールや銅板のようにそのままでは反射率が低い基板や、ガラスやセラミックスのようにそのままでは導電性の低い材料からなる支持体では、その上に銀や銅あるいは金あるいはアルミニウムのような反射率の高い金属層201-2を設けるのが好ましい。また、金属層201-2にアルミニウムをもちいた場合には、上記の水溶液にアルミニウムが溶解するのを防ぐため、金属層201-2上に極薄の透明導電膜層201-3をスパッタリングなどによって設けることが好ましい。

【0014】本発明で用いられる半導体層203としては、光に感応して起電力を発する構造を有する半導体材料で構成されたもので、例えばその構造は、pn接合、pin接合、ショットキー接合、ヘテロ接合などがあげられ、半導体材料としては、a-Si:H（水素化非晶質シリコンの略記）、a-Si:F、a-Si:H:Fなどの非晶質半導体材料、 μ C-Si:H（水素化微結晶シリコンの略記）、 μ C-Si:F、 μ C-Si:H:Fなどの微結晶半導体材料などが挙げられる。また、半導体層は価電子制御及び禁制帯幅制御を行うことができる。具体的には半導体層を形成する際に価電子制御剤又は禁制帯幅制御剤となる元素を含む原料化合物を単独で、又は前記堆積膜形成用原料ガス又は前記希釈ガスに混合して成膜空間内に導入してやれば良い。また、

半導体層は、価電子制御によって、少なくともその一部が、p型およびn型にドーピングされ、少なくとも一組のpin接合を形成する。また、半導体層の形成方法としては、マイクロ波プラズマCVD法、RFプラズマCVD法、光CVD法、熱CVD法、MOCVD法などの各種CVD法によって、あるいはEB蒸着、MBE、イオンプレーティング、イオンビーム法等の各種蒸着法、スパッタ法、スプレー法、印刷法などによって、形成される。工業的に採用されている方法としては、原料ガスをプラズマで分解し、基板状に堆積させるプラズマCVD法が好んで用いられる。また、反応装置としては、バッチ式の装置や連続成膜装置などが所望に応じて使用できる。

【0015】以下、本発明の光起電力装置に特に好適なシリコン系非単結晶半導体材料を用いた半導体層について、さらに詳しく述べる。

(1) i型半導体層(真性半導体層)

シリコン系非単結晶半導体材料を用いた光起電力素子に於いて、pin接合に用いるi型層は照射光に対してキャリアを発生・輸送する重要な層である。i型層としては、僅かp型、僅かn型の実質的にi型の半導体層も使用できるものである。シリコン系非単結晶半導体材料には、上述のごとく、水素原子(H, D)またはハロゲン原子(X)が含有され、これが重要な働きを持つ。i型層に含有される水素原子(H, D)またはハロゲン原子(X)は、i型層の未結合手(ダングリングボンド)を補償する働きをし、i型層でのキャリアの移動度と寿命の積を向上させるものである。また、これらの原子はp型層/i型層、n型層/i型層の各界面の界面準位を補償する働きをし、光起電力素子の光起電力、光電流そして光応答性を向上させる効果のあるものである。i型層に含有される水素原子または/及びハロゲン原子は1~40atm%が最適な含有量として挙げられる。特に、p型層/i型層、n型層/i型層の各界面側で水素原子または/及びハロゲン原子の含有量が多く分布しているものが好ましい分布形態として挙げられ、該界面近傍での水素原子または/及びハロゲン原子の含有量はバルク内の含有量の1.1~2倍の範囲が好ましい範囲として挙げられる。更にシリコン原子の含有量に対応して水素原子または/及びハロゲン原子の含有量が変化していることが好ましいものである。非晶質シリコン、微結晶シリコンは、ダングリングボンドを補償する元素によって、 $a-Si:H$ 、 $a-Si:F$ 、 $a-Si:H:F$ 、 $\mu C-Si:H$ 、 $\mu C-Si:F$ 、 $\mu C-Si:H:F$ 等と表記される。さらに、本発明の光起電力素子に好適なi型半導体層としては、水素原子の含有量(C_H)が、1.0~25.0%、AM1.5、100mW/cm²の疑似太陽光照射下の光電導度(σ_p)が $1.0 \times 10^{-7} S/cm$ 以上、暗電導度(σ_d)が $1.0 \times 10^{-9} S/cm$ 以下、コンスタントフォトリソメソッド

(CPM)によるアーバックエナジーが55meV以下、局在単位密度は $10^{17}/cm^3$ 以下のものが好適に用いられる。

【0016】(2)ドーピング層(p型半導体層またはn型半導体層)

ドーピング層(p型半導体層またはn型半導体層)も、本発明の光起電力素子の特性を左右する重要な層である。ドーピング層の非晶質材料(a-と表示する)あるいは微結晶材料(μc -と表示する)としては、例えば $a-Si:H$ 、 $a-Si:HX$ 、 $a-SiC:H$ 、 $a-SiC:HX$ 、 $a-SiGe:H$ 、 $a-SiGe:HX$ 、 $a-SiGeC:H$ 、 $a-SiGeC:HX$ 、 $a-SiO:H$ 、 $a-SiO:HX$ 、 $a-SiN:H$ 、 $a-SiN:HX$ 、 $a-SiON:H$ 、 $a-SiON:HX$ 、 $a-SiOCN:H$ 、 $a-SiOCN:HX$ 、 $\mu c-Si:H$ 、 $\mu c-Si:HX$ 、 $\mu c-SiC:H$ 、 $\mu c-SiC:HX$ 、 $\mu c-SiO:H$ 、 $\mu c-SiO:HX$ 、 $\mu c-SiN:H$ 、 $\mu c-SiN:HX$ 、 $\mu c-SiGeC:H$ 、 $\mu c-SiGeC:HX$ 、 $\mu c-SiON:H$ 、 $\mu c-SiON:HX$ 、 $\mu c-SiOCN:H$ 、 $\mu c-SiOCN:HX$ 、等にp型の価電子制御剤(周期率表第III族原子B, Al, Ga, In, Tl)やn型の価電子制御剤(周期率表第V族原子P, As, Sb, Bi)を高濃度に添加した材料が挙げられ、多結晶材料(poly-と表示する)としては、例えば $poly-Si:H$ 、 $poly-Si:HX$ 、 $poly-SiC:H$ 、 $poly-SiC:HX$ 、 $poly-SiO:H$ 、 $poly-SiO:HX$ 、 $poly-SiN:H$ 、 $poly-SiN:HX$ 、 $poly-SiGeC:H$ 、 $poly-SiGeC:HX$ 、 $poly-SiON:H$ 、 $poly-SiON:HX$ 、 $poly-SiOCN:H$ 、 $poly-SiOCN:HX$ 、 $poly-Si$ 、 $poly-SiC$ 、 $poly-SiO$ 、 $poly-SiN$ 、等にp型の価電子制御剤(周期率表第III族原子B, Al, Ga, In, Tl)やn型の価電子制御剤(周期率表第V族原子P, As, Sb, Bi)を高濃度に添加した材料が挙げられる。特に、光入射側のp型層またはn型層には、光吸収の少ない結晶性の半導体層かバンドギャップの広い非晶質半導体層が適している。また、p型層またはn型層に含有される水素原子(H, D)またはハロゲン原子はp型層またはn型層の未結合手を補償する働きをし、p型層またはn型層のドーピング効率を向上させるものである。p型層またはn型層へ添加される水素原子またはハロゲン原子の好適な量は0.1%から50%であり、p型層またはn型層が非晶質の場合1%から40%がより望ましい。p型層またはn型層が結晶性の場合、水素原子またはハロゲン原子は0.1~10%がより望ましい量として挙げられる。光起電力素子のp型層及びn型層の電気特性としては活性化エネルギーが0.2eV以下のものが好ましく、0.1e

V以下のものが最適である。また、非抵抗としては $100\Omega\text{cm}$ 以下が好ましく、 $1\Omega\text{cm}$ 以下が最適である。さらに、p型層及びn型層の層厚は $1\sim50\text{nm}$ が好ましく、 $3\sim10\text{nm}$ が最適である。

【0017】(3) 半導体層の形成方法

本発明の光起電力素子の半導体層として、好適なシリコン系非単結晶半導体材料を形成するために、好適な製造方法は、高周波を用いたプラズマCVD法である。高周波の周波数は $10\text{MHz}\sim3\text{GHz}$ が好ましい範囲としてあげられる。具体的には、 13.56MHz 等のRF波、 100MHz 等のVHF波、 2.45GHz 等のマイクロ波を用いることができる。本発明の光起電力装置に好適なシリコン系非単結晶半導体層の堆積に適した原料ガスとしては、シリコン原子を含有したガス化し得る化合物を挙げることができる。具体的にシリコン原子を含有するガス化し得る化合物としては、鎖状または環状シラン化合物が用いられ、具体的には例えば、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiF_4 、 SiFH_3 、 SiF_2H_2 、 SiF_3H 、 Si_3H_8 、 SiD_4 、 SiHD_3 、 SiH_2D_2 、 SiH_3D 、 SiFD_3 、 SiF_2D_2 、 $\text{Si}_2\text{D}_3\text{H}_3$ 、 $(\text{SiF}_2)_5$ 、 $(\text{SiF}_2)_6$ 、 $(\text{SiF}_2)_4$ 、 Si_2F_6 、 Si_3F_8 、 $\text{Si}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_3\text{F}_3$ 、 SiCl_4 、 $(\text{SiCl}_2)_5$ 、 SiBr_4 、 $(\text{SiBr}_2)_5$ 、 Si_2Cl_6 、 SiHCl_3 、 SiH_2Br_2 、 SiH_2Cl_2 、 $\text{Si}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ などのガス状態のまたは容易にガス化し得るものが挙げられる。また、価電子制御するためにp型層またはn型層に導入される物質としては周期率表III族原子及び第V族原子が挙げられる。第III族原子導入用の出発物質として有効に使用されるものとしては、具体的にはホウ素原子導入用としては、 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 B_5H_{11} 、 B_6H_{10} 、 B_6H_{12} 、 B_6H_{14} 等の水素化ホウ素、 BF_3 、 BCl_3 、等のハロゲン化ホウ素等を挙げることができる。このほかに AlCl_3 、 GaCl_3 、 InCl_3 、 TlCl_3 等も挙げることができる。特に B_2H_6 、 BF_3 が適している。第V族原子導入用の出発物質として有効に使用されるのは、具体的には燐原子導入用としては PH_3 、 P_2H_4 等の水素化燐、 PH_4I 、 PF_3 、 PF_5 、 PCl_3 、 PCl_5 、 PBr_3 、 PBr_5 、 PI_3 等のハロゲン化燐が挙げられる。このほか AsH_3 、 AsF_3 、 AsCl_3 、 AsBr_3 、 AsF_5 、 SbH_3 、 SbF_3 、 SbF_5 、 SbCl_3 、 SbCl_5 、 BiH_3 、 BiCl_3 、 BiBr_3 等も挙げることができる。特に PH_3 、 PF_3 が適している。また前記ガス化し得る化合物を H_2 、 He 、 Ne 、 Ar 、 Xe 、 Kr 等のガスで適宜希釈して堆積室に導入しても良い。特に、微結晶あるいは多結晶半導体やa-SiC:H等の光吸収の少ないか、バンドギャップの広い層を堆積する場合は、水素ガスで原料ガスを希釈し、比較的高い高周波パワーを導入するのが好ましいものである。本発明で用いられる半導体層203はさらに、タンデム構造とし

て知られる光起電力を生成する構造を重ねたものとしてすることができる。光のスペクトルを有効に利用するために、通常、光入射側の光起電力素子を短波長に有効な変換効率を有するもの、下部の光起電力素子を長波長の光も有効に吸収することができるもの、とする。半導体層中で再結合で光生成キャリアを失わず収集効率を高くするために、同じスペクトルレスポンスを有する材料でタンデム素子を形成することも可能である。また、タンデムの構成は、3段階以上の多段とすることもできる。これらタンデムの構成は、それぞれの光起電力素子の構成が同じでも良いし、違っていても良い。すなわちpin+pinの構成でも良いし、pin+ショットキー接合となっても良い。これら半導体材料を用いて光起電力構造をもつ素子を作成するには、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVDなどの方法が適用でき、特にCVD法では、ドーパントの導入や積層に優れている。CVDのガス励起法としては、DC、低周波、RF、マイクロ波などが使われる。CVDの原料ガスとしては、シラン・ジシラン・ゲルマン・ジゲルマンなどをはじめ、それらの誘導体が用いられる。

【0018】本発明に於いて、集電電極205は、透明導電膜層204の抵抗率が充分低くできない場合に必要に応じて透明導電膜層204上の一部分に形成され、電極の抵抗率を下げ光起電力素子の直列抵抗を下げる働きをする。その材料としては、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、タングステン、チタン、コバルト、タンタル、ニオブ、ジルコニウム等の金属、またはステンレス等の合金、あるいは粉末状金属を用いた導電ペーストなどが挙げられる。そしてその形状は、できるだけ半導体層への入射光を遮らないように、枝状に形成される。また、光起電力装置の全体の面積の中で、集電電極の占める面積は、好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下である。また、集電電極のパターンの形成には、マスクを用いることができる。集電電極の形成方法としては、蒸着法、スパッタ法、メッキ法、印刷法などが用いられる。なお、本発明の光電変換素子を用いて、所望の出力電圧、出力電流の光起電力装置(モジュールあるいはパネル)を製造する場合には、本発明の光電変換素子を直列あるいは並列に接続し、表面と裏面に保護層を形成し、出力の取り出し電極等が取り付けられる。また、本発明の光電変換素子を直列接続する場合、逆流防止用のダイオードを組み込むことがある。

【0019】

【実施例】以下の実施例では、光電変換素子として太陽電池を例に挙げて本発明を具体的に説明するが、これらの実施例は本発明をなんら限定するものではない。

〔実施例1〕半導体層にpin接合を3つ有する図2の太陽電池を作成した。具体的には、支持体201-1(SUS430 $15\times15\text{cm}^2$ 厚さ0.2mm)/

金属層(Ag)201-2/透明導電層(ZnO)202/半導体層203/透明導電層(ITO)204/集電電極(Cr)205で構成された太陽電池を上記で述べた方法で作成した。まず、支持体201-1上に金属層Ag201-2を通常のスパッタ法で作成して、導電性基体201を作成した。次に、図3の装置を用いて温湯槽で60℃の温水に浸して予め加熱した導電性基体201上に、デキストリンを含有した硝酸イオンと亜鉛イオンを含む水溶液を用いて透明導電層(ZnO)202を500nmの厚さで作成した。その際、液温70℃、デキストリン濃度0.05g/l、電流密度100mA/dmとした。半導体層203は第1のn型ドーパ層a-Si:H:P/第1のi層a-SiGe:H/第1のp型ドーパ層 μ c-Si:H:B/第2のn型ドーパ層a-Si:H:P/第2のi層a-SiGe:H/第2のp型ドーパ層 μ c-Si:H:B/第3のn型ドーパ層a-Si:H:P/第3のi層a-Si:H/第3のp型ドーパ層 μ c-Si:H:Bといった構成のものをプラズマCVD法で作成した。透明導電層(ITO)204は通常のスパッタ法、集電電極(Cr)205は通常の真空蒸着法で作成した。透明導電層(ITO)204は、マスキングによって図4に示すように半導体層の上に1cm²の面積をもった円形状に計100個作成し

てサブセルとし、それぞれのサブセル上に集電電極を作成した。太陽電池は、使用した透明導電層(ZnO)202の(002)面によるエックス線回折強度に対する(103)面によるエックス線回折強度の比が0~1になるようにし、透明導電層(ZnO)202以外は全く同じ条件で作成したものを5種類用意した(実施例1-1~実施例1-5)。透明導電層を形成する際には、水溶液中の亜鉛イオン濃度を下記表1に示すように変化した。これらの太陽電池の太陽電池特性をソーラーシミュレーター(AM1.5、100mW/cm²、表面温度25℃)を用いて測定し、各太陽電池の100枚のサブセルの平均値をとり、その太陽電池の特性とした。実施例1-1~実施例1-5のJscを比較したものを下の表1に示す。Jscの値は、実施例1-1のものを1に規格化した値で示してある。これより、(103)面によるエックス線回折強度が、(002)面によるエックス線回折強度の1/3以上のサンプルでJscの値が有意に増加していることがわかる。以上のことより本発明の酸化亜鉛薄膜は、従来のものに対して優れていることがわかった。

【0020】

【表1】

	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5
(103) / (002)	0	1/4	1/3	2/3	1
Jsc	1.0	1.1	1.4	1.5	1.5
亜鉛イオン濃度 (mol/l)	0.025	0.05	0.1	0.15	0.2

【実施例2】半導体層にpin接合を3つ有する図2の太陽電池を作成した。具体的には、支持体201-1(SUS430 15×15cm²厚さ0.2mm)/金属層(Ag)201-2/透明導電層(ZnO)202/半導体層203/透明導電層(ZnO)204/集電電極(Cr)205で構成された太陽電池を上記で述べた方法で作成した。まず、支持体201-1上に金属層Ag201-2を通常のスパッタ法で作成して、導電性基体201を作成した。次に、図3の装置を用いて温湯槽で60℃の温水に浸して予め加熱した導電性基体201上に、デキストリンを含有した硝酸イオンと亜鉛イオンを含む水溶液を用いて透明導電層(ZnO)202を500nmの厚さで作成した。条件は実施例1同様とした。半導体層203は第1のn型ドーパ層a-Si:H:P/第1のi層a-SiGe:H/第1のp型ドーパ層 μ c-Si:H:B/第2のn型ドーパ層a-Si:H:P/第2のi層a-SiGe:H/第2のp型ドーパ層 μ c-Si:H:B/第3のn型ドーパ層a-

Si:H:P/第3のi層a-Si:H/第3のp型ドーパ層 μ c-Si:H:Bといった構成のものをプラズマCVD法で作成した。透明導電層(ZnO)204は透明導電層(ZnO)202と同様の方法で作成し、集電電極(Cr)205は通常の真空蒸着法で作成した。透明導電層(ZnO)204は、マスキングによって図4に示すように半導体層の上に1cm²の面積をもった円形状に計100個作成してサブセルとし、それぞれのサブセル上に集電電極を作成した。太陽電池は、使用した透明導電層(ZnO)202、204の(002)面によるエックス線回折強度に対する(103)面によるエックス線回折強度の比が0~1になるようにし、透明導電層(ZnO)202、204以外は全く同じ条件で作成したものを5種類用意した(実施例2-1~実施例2-5)。透明導電層を形成する際には、水溶液中の亜鉛イオン濃度を下記表2に示すように変化した。これらの太陽電池の太陽電池特性をソーラーシミュレーター(AM1.5、100mW/cm²、表面温度25℃)

を用いて測定し、各太陽電池の100枚のサブセルの平均値をとり、その太陽電池の特性とした。実施例2-1～実施例2-5の J_{sc} を比較したものを下の表2に示す。 J_{sc} の値は、実施例2-1のものを1に規格化した値で示してある。これより、(103)面によるエックス線回折強度が、(002)面によるエックス線回折

強度の1/3以上のサンプルで J_{sc} の値が有意に増加していることがわかる。以上のことより本発明の酸化亜鉛薄膜は、従来のものに対して優れていることがわかった。

【0021】

【表2】

	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5
(103) / (002)	0	1/4	1/3	2/3	1
J_{sc}	1.0	1.0	1.3	1.4	1.5
亜鉛イオン濃度 (mol/l)	0.025	0.05	0.1	0.15	0.2

〔実施例3〕半導体層にpin接合を3つ有する図2の太陽電池を作成した。具体的には、支持体201-1 (SUS430 15×15cm²厚さ0.2mm) / 金属層(Ag) 201-2 / 透明導電層(ZnO) 202 / 半導体層203 / 透明導電層(ITO) 204 / 集電電極(Cr) 205で構成された太陽電池を上記で述べた方法で作成した。まず、支持体201-1上に金属層Ag 201-2を通常のスパッタ法で作成して、導電性基体201を作成した。次に、図3の装置を用いて温湯槽で60℃の温水に浸して予め加熱した導電性基体201上に、グルコースを含有した硝酸イオンと亜鉛イオンを含む水溶液を用いて透明導電層(ZnO) 202を500nmの厚さで作成した。その際、液温60℃、グルコース濃度0.1g/l、電流密度300mA/dmとした。半導体層203は第1のn型ドーパ層a-Si:H:P / 第1のi層a-SiGe:H / 第1のp型ドーパ層 μ c-Si:H:B / 第2のn型ドーパ層a-Si:H:P / 第2のi層a-SiGe:H / 第2のp型ドーパ層 μ c-Si:H:B / 第3のn型ドーパ層a-Si:H:P / 第3のi層a-SiGe:H / 第3のp型ドーパ層 μ c-Si:H:Bといった構成のものをプラズマCVD法で作成した。透明導電層(ITO) 204は通常のスパッタ法、集電電極(Cr) 205は通常の真空蒸着法で作成した。透明導電層(ITO) 204は、マスキングによって図4に示すように半導体層の上

に1cm²の面積をもった円形状に計100個作成してサブセルとし、それぞれのサブセル上に集電電極を作成した。太陽電池は、使用した透明導電層(ZnO) 202の(103)面によるエックス線回折強度に対する(101)面によるエックス線回折強度の比が0~1.5になるようにし、透明導電層(ZnO) 202以外は全く同じ条件で作成したものを5種類用意した(実施例3-1～実施例3-5)。透明導電層を形成する際には、水溶液中の亜鉛イオン濃度を下記表3に示すように変化させた。これらの太陽電池の太陽電池特性をソーラーシミュレーター(AM1.5、100mW/cm²、表面温度25℃)を用いて測定し、各太陽電池の100枚のサブセルのシャント抵抗を測定した。実用上必要なシャント抵抗値をもつものを生存サブセルとして、生存サブセルの個数で歩留まりを評価し、各太陽電池の歩留まりを比較した。実施例3-1～実施例3-5の歩留まりを比較したものを下の表3に示す。これより、(103)面によるエックス線回折強度が、(101)面によるエックス線回折強度以上のサンプルで特に歩留まりが優れていることがわかる。以上のことより本発明の酸化亜鉛薄膜は、従来のものに対して優れていることがわかった。

【0022】

【表3】

	実施例 3-1	実施例 3-2	実施例 3-3	実施例 3-4	実施例 3-5
(101) / (103)	0	0.5	1.0	1.2	1.5
生存サブセル数	100	100	100	80	70
亜鉛イオン濃度 (mol/l)	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4

〔実施例4〕半導体層にpin接合を3つ有する図2の

太陽電池を作成した。具体的には、支持体201-1

(SUS430 15×15 cm²厚さ0.2 mm) 金属層 (Ag) 201-2/透明導電層 (ZnO) 202/半導体層 203/透明導電層 (ZnO) 204/集電電極 (Cr) 205で構成された太陽電池を上記で述べた方法で作成した。まず、支持体201-1上に金属層 Ag 201-2を通常のスパッタ法で作成して、導電性基体201を作成した。次に、図3の装置を用いて湯槽で60℃の温水に浸して予め加熱した導電性基体201上に、グルコースを含有した硝酸イオンと亜鉛イオンを含む水溶液を用いて透明導電層 (ZnO) 202を500 nmの厚さで作成した。条件は実施例3と同様にした。半導体層203は第1のn型ドーパ層 a-Si : H : P/第1のi層 a-SiGe : H/第1のp型ドーパ層 μ c-Si : H : B/第2のn型ドーパ層 a-Si : H : P/第2のi層 a-SiGe : H/第2のp型ドーパ層 μ c-Si : H : B/第3のn型ドーパ層 a-Si : H : P/第3のi層 a-Si : H/第3のp型ドーパ層 μ c-Si : H : Bといった構成のものをプラズマCVD法で作成した。透明導電層 (ZnO) 204は透明導電層 (ZnO) 202と同様の方法で作成し、集電電極 (Cr) 205は通常の真空蒸着法で作成した。透明導電層 (ZnO) 204は、マスキングによって図4に示すように半導体層の上に1 cm²の面積をもった円形状に計100個作成してサブセルとし、それぞれの

サブセル上に集電電極を作成した。太陽電池は、使用した透明導電層 (ZnO) 202、204の(103)面によるエックス線回折強度に対する(101)面によるエックス線回折強度の比が0~1.5になるようにし、透明導電層 (ZnO) 202、204以外は全く同じ条件で作成したものを5種類用意した(実施例4-1~実施例4-5)。透明導電層を形成する際には、水溶液中の亜鉛イオン濃度を下記表4に示すように変化させた。これらの太陽電池の太陽電池特性をソーラーシミュレーター (AM1.5、100 mW/cm²、表面温度25℃)を用いて測定し、各太陽電池の100枚のサブセルのシャント抵抗を測定した。実用上必要なシャント抵抗値をもつものを生存サブセルとして、生存サブセルの個数で歩留まりを評価し、各太陽電池の歩留まりを比較した。実施例4-1~実施例4-5の歩留まりを実施例4-1に規格化して比較したものを下の表4に示す。これより、(103)面によるエックス線回折強度が、(101)面によるエックス線回折強度以上のサンプルで特に歩留まりが優れていることがわかる。以上のことより本発明の酸化亜鉛薄膜は、従来のものに対して優れていることがわかった。

【0023】

【表4】

	実施例 4-1	実施例 4-2	実施例 4-3	実施例 4-4	実施例 4-5
(101) / (103)	0	0.5	1.0	1.2	1.5
生存サブセル数	1.0	1.0	1.0	0.85	0.80
亜鉛イオン濃度 (mol/l)	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4

【0024】

【発明の効果】以上のように、本発明は酸化亜鉛結晶の(103)面のエックス線回折ピークを有する酸化亜鉛薄膜を用い、より好ましくは(002)面のエックス線回折強度に対する(103)面のエックス線回折強度を1/3以上とすることによって、高温条件下での作成や厚膜化を必要とすることなく、光閉じ込め効果のある凸凹形状に富んだ表面形状を容易に得ることができ、テクスチャー度を向上させ、短絡電流密度 (J_{sc}) の改善された酸化亜鉛薄膜を低コストで実現することが可能となり、また、(103)面のエックス線回折強度を、(101)面のエックス線回折強度以上とすることにより、歩留まりの向上を図ることが可能となる。また、本発明の酸化亜鉛薄膜によって光電変換素子を構成することにより、作成コストを低減することができ、歩留が高く、均一性の向上した光電変換素子を実現することができる。特に太陽電池の作成コストを大幅に低減すること

が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸化亜鉛結晶の面方位を説明するための模式図である。

【図2】本発明の光電変換素子の一態様である光起電力素子の層構成の例を示す模式的な断面図である。

【図3】本発明の酸化亜鉛薄膜の製造装置の構成の一例を示す模式的な断面図である。

【図4】本発明の実施例の太陽電池のサブセルの形状及び配置を説明するための模式的な斜視図である。

【符号の説明】

201：導電性基体

201-1：支持体

201-2：金属層

201-3：透明導電層

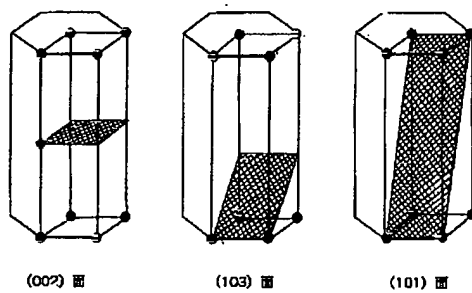
202：透明導電層

203：半導体層

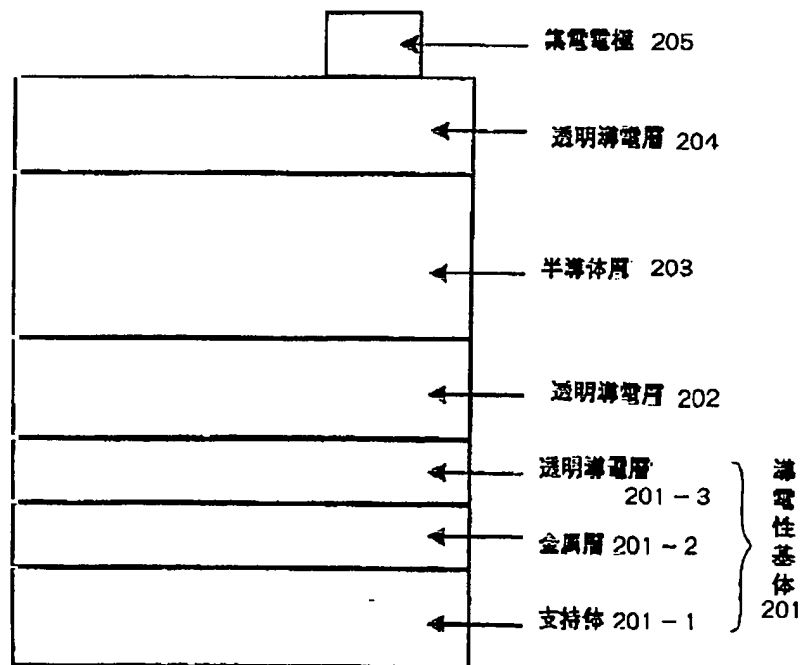
204: 透明導電層
 205: 集電電極
 301: 耐腐食性容器
 302: 水溶液
 303: 導電性基体
 304: 対抗電極
 305: 電源
 306: 負荷抵抗
 307: 射出バー

308: 吸入バー
 309: 吸入溶液パイプ
 310: 射出溶液パイプ
 311: 溶液循環ポンプ
 312: ヒーター
 313: 熱電対
 314: 温湯槽
 315: ヒーター
 316: 熱電対

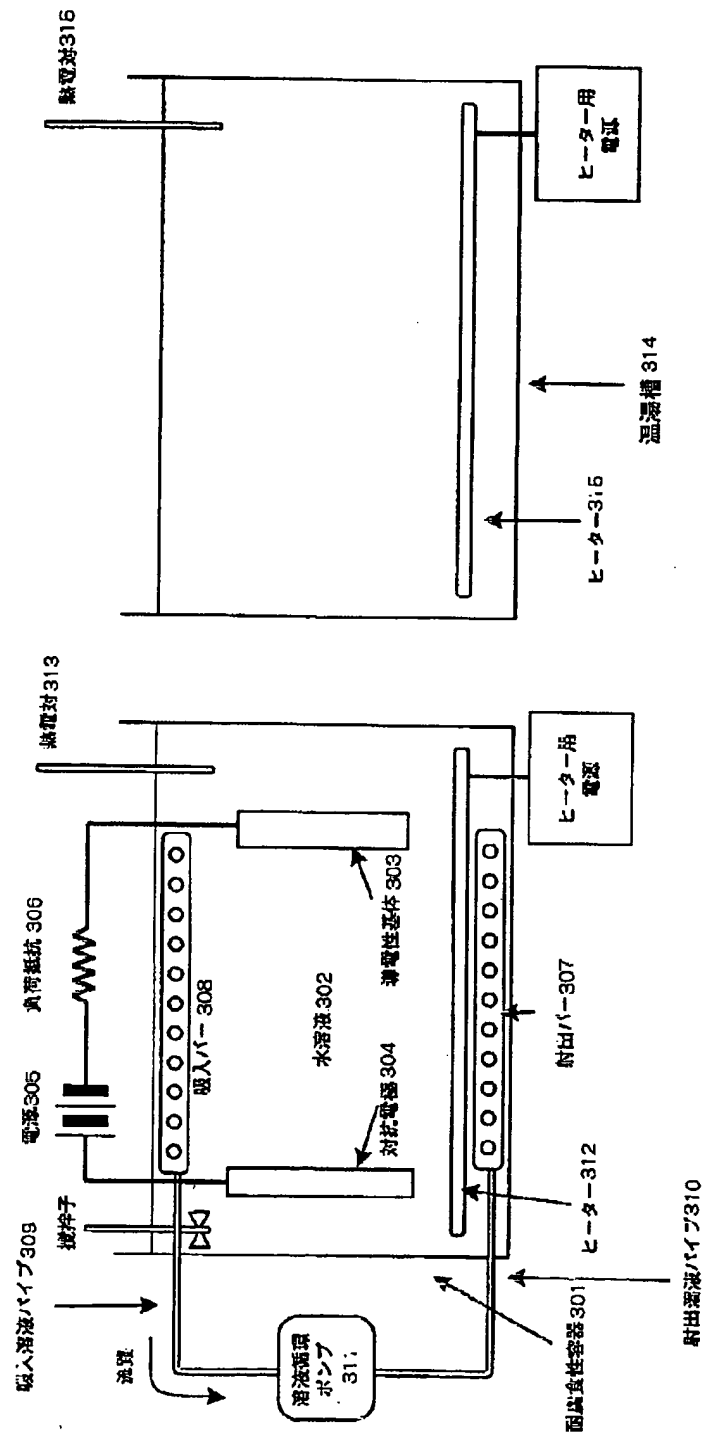
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

